

PCT

ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



| | | | |
|---|--------------------------------|----|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : G03H 1/02, G11B 7/24, C08F 246/00, C09B 69/10 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/54112 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 2000 (14.09.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01500 | | | (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Februar 2000 (24.02.00) | | | |
| (30) Prioritätsdaten: 19910 247.3 | 8. März 1999 (08.03.99) | DE | |
| (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). | | | |
| (72) Erfinder; und | | | Veröffentlicht |
| (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BIERINGER, Thomas [DE/DE]; Am Pützchen 25, D-51519 Odenthal (DE). BERNETH, Horst [DE/DE]; Erfurter Strasse 1, D-51373 Leverkusen (DE). EICKMANS, Johannes [NL/DE]; Robert-Koch-Strasse 3, D-42781 Haan (DE). HAGEN, Rainer [DE/DE]; Felix-von-Roll-Strasse 35, D-51375 Leverkusen (DE). KOSTROMINE, Serguei [RU/DE]; Katharinenstrasse 28, D-53913 Swisttal (DE). | | | <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE). | | | |

(54) Title: HOLOGRAPHIC RECORDING MATERIAL

(54) Bezeichnung: NEUES HOLOGRAPHISCHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL

(57) Abstract

The invention relates to novel holographic recording materials for use in the area of photoaddressable polymers.

(57) Zusammenfassung

Es werden neue holographische Aufzeichnungsmaterialien auf dem Gebiet der photoaddressierbaren Polymere beschrieben.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grünenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

Neues holographisches Aufzeichnungsmaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für einen holographischen Volumenspeicher, dessen Herstellung und Verwendung für die Aufzeichnung von Volumenhologrammen.

Die Holographie ist ein Verfahren, bei dem man durch die Interferenz zweier kohärenter Lichtstrahlen (Signalwelle und Referenzwelle) Objekte in geeigneten Speichermaterialien abbilden kann und diese Abbilder wieder mit Licht (Lesestrahl) auslesen kann (D. Gabor, Nature **151**, 454 (1948), N. H. Farath, Advances in Holography, Vol. 3, Marcel Decker (1977), H. M. Smith, Holographic Recording Materials, Springer (1977)). Durch Änderung des Winkels zwischen Signal- und Referenzwelle einerseits und dem holographischen Speichermaterial andererseits lassen sich zahlreiche Hologramme an ein und derselben Probenposition in das Material einschreiben und schließlich auch wieder einzeln auslesen. Als kohärente Lichtquelle dient in der Regel das Licht eines Lasers. Als Speichermaterial sind verschiedenste Materialien beschrieben, z. B. anorganische Kristalle wie LiNbO_3 (z.B.), organische Polymere (z.B. M. Eich, J. H. Wendorff, Makromol. Chem., Rapid Commun. **8**, 467 (1987), J. H. Wendorff, M. Eich, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **169**, 133 (1989)) oder Photopolymere (Uh-Sock Rhee et al., Applied Optics, **34** (5), 846 (1995)).

Diese Materialien erfüllen jedoch noch nicht alle Anforderungen eines holographischen Aufzeichnungsmediums. Insbesondere besitzen sie keine ausreichenden Stabilitäten des eingeschriebenen Hologramms. Eine Mehrfachbeschreibung ist in der Regel nur bedingt möglich, da beim Einschreiben eines neuen Hologramms das bereits eingeschriebene Hologramm überschrieben und somit gelöscht wird. Dies gilt insbesondere für anorganische Kristalle, die einer aufwendigen Temperaturbehandlung unterzogen werden, um diese Stabilitätsprobleme zu kompensieren. Photo-

polymere zeigen hingegen das Problem des Schrumpfes, was die holographischen Abbildungseigenschaften negativ beeinflußt.

5 Materialien mit hoher Stabilität der eingeschriebenen Hologramme sind ebenfalls bekannt, z. B. aus EP 0 704 513 (LeA 30655) und der noch nicht offengelegten deutschen Anmeldung DE-A-19703132 (LeA 31821).

10 Die hohe optische Dichte dieser Materialien erlaubt jedoch nicht die Herstellung von holographischen Volumenspeichern, wie sie zur Speicherung zahlreicher Hologramme in einem Speichermaterial erforderlich sind.

15 Es bestand demnach ein Bedarf nach einem Material, das zur Herstellung ausreichend dicker holographischer Volumenspeicher geeignet ist und das die langzeitstabile Abspeicherung zahlreicher Hologramme an einer Probenposition des Speichermaterials ermöglicht. Bei den bisherigen Materialien führte eine Abspeicherung von zahlreichen Hologrammen nacheinander an einer Position zur sukzessiven Auslöschung der holographisch gespeicherten Information: Später geschriebene Hologramme adressierten dieselben Moleküle, die zum Aufbau zuvor geschriebener Hologramme beigetragen haben, so daß die Information früherer Hologramme schon nach wenigen weiteren Einschreibvorgängen verlorenging.

20 Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Aufzeichnungsmaterial für einen holographischen Volumenspeicher, enthaltend mindestens einen, beim Einschreiben eines Hologramms seine räumliche Anordnung verändernden Farbstoff sowie gegebenenfalls mindestens eine formanisotrope Gruppierung, dadurch gekennzeichnet, daß er das Aufzeichnen zweier oder mehrerer Hologramme an einer Probenposition erlaubt.

25 Dies geschieht bevorzugt dadurch, daß der mindestens eine Farbstoff seine räumliche Anordnung so verändert, daß er von der elektromagnetischen Strahlung nicht mehr angeregt werden kann oder sein Absorptionsverhalten verändert, insbesondere seine

Empfindlichkeit auf das aktinische Licht verringert, bevorzugt zwischen 10% und 100%, besonders bevorzugt zwischen 50% und 100% und ganz besonders bevorzugt zwischen 90 und 100% reduziert, jeweils bezogen auf die Empfindlichkeit vor dem Schreiben des ersten Hologramms.

5

Der Farbstoff kann sein Absorptionsverhalten, insbesondere seine Empfindlichkeit aus das aktinische Licht aber auch dadurch verringern, daß er in die Richtung senkrecht zur Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes klappt und seine Molekül-längsachse mit der Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes einen Winkel zwischen 10° und 90°, bevorzugt zwischen 50° und 90° besonders bevorzugt zwischen 75° und 90° und ganz besonders bevorzugt zwischen 85° und 90° zu liegen kommt.

10

Auf diese Weise kann realisiert werden, daß ein Schreiben mehrerer Hologramme an einer Probenposition erfolgreich durchgeführt wird, d.h. daß die Information der frühen Hologramme nicht vollständig gelöscht wird.

15

Diese Änderung des Anregungsverhaltens bezüglich elektromagnetischer Strahlung beim Einschreiben des Hologramms kann dadurch erreicht werden, daß der Farbstoff seine räumliche Anordnung in dem polymeren oder oligomeren organischen, amorphen Material ändert.

20

Mit Materialien dieser Art läßt sich verhindern, daß beim Schreiben eines Hologramms die bereits vorher in dieses Material eingeschriebene Hologramme, inakzeptabel reduziert, vollständig beschädigt oder gar vollständig überschrieben werden.

Aus meßtechnischer Sicht bedeutet eine inakzeptable Schwächung, daß die verbleibende Information gegenüber dem Hintergrundrauschen nicht mehr aufgelöst werden kann.

25

Die Information wird holographisch gespeichert. Hierzu werden zwei polarisierte, kohärente Strahlen auf der Probe zur Interferenz gebracht.

5 Durch die Belichtung mit diesem aktinischen Licht ändern die Farbstoffe ihre räumliche Lage in den polymeren oder oligomeren Schichten. Farbstoffe, die bei der Belichtung ihre Moleküllängsachse in die Ebene, die durch die beiden Schreibstrahlen aufgespannt werden (Einfallsebene), ausrichten, sind von diesem Licht nicht mehr anregbar, falls die Polarisation des Lichtes senkrecht zur Einfalls-
10 ebene liegt. Die bei diesem Schreibprozeß eingeschriebene Information (Hologramm) in diese Farbstoffe ist beim Schreiben eines nächsten Hologramms gegen Veränderung gesichert. Farbstoffe die nicht vollständig senkrecht zur Polarisations-richtung des Lichtes zum Liegen kommen, sondern mit dieser Polarisationsrichtung einen Winkel Θ ungleich 90° bilden, werden bei weiteren Hologrammbelichtungen weiter adressiert. Die Wahrscheinlichkeit für eine Reorientierung dieser Farbstoffe
15 und insbesondere die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe nimmt aber umso mehr ab, je näher der Winkel der Moleküllängsachse der 90° -Stellung kommt.

20 Die Moleküllängsachse kann beispielsweise anhand der Molekulargestalt durch molecular modelling (z. B. CERIUS²) bestimmt werden.

25 Die Reorientierung der Farbstoffe nach der Belichtung mit aktinischem Licht resultiert beispielsweise aus Untersuchungen zur polarisierten Absorptionsspektroskopie: Eine zuvor mit aktinischem Licht belichtete Probe wird zwischen 2 Polarisatoren im UV-VIS-Spektrometer (z.B. Firma CARY 4G, UV-VIS Spektrometer) im Spektralbereich der Absorption der Farbstoffe untersucht. Beim Drehen der Probe um die Probennormale und geeigneter Polarisatorenstellung, beispielsweise im gekreuzten Zustand, folgt die Reorientierung der Farbstoffe aus dem Inten-sitätsverlauf der Extinktion als Funktion des Probenwinkels und ist dadurch ein-deutig bestimmbar.

Zum Schreiben von mehreren Hologrammen gibt es verschiedene Multiplexverfahren, wie Winkelmultiplexing, Wellenlängenmultiplexing, Phasenmultiplexing, Shiftmultiplexing, Peristrophic Multiplexing und andere.

5 Ein Maß für die Empfindlichkeit auf das aktinische Licht ist die holographische Sensitivität. Sie errechnet sich beispielsweise aus der holographischen Wachstumskurve, also der Entwicklung der Beugungseffizienz (= abgebeugte Intensität bezogen auf einfallende Intensität des Leselasers) als Funktion der von den Schreibstrahlen deponierten Energie. Die Sensitivität ist definiert als Steigung der Wurzel der
10 Beugungseffizienz nach der deponierten Energie, normiert auf die Dicke des Speichermediums.

Gegenstand der Erfindung ist ein Aufzeichnungsmaterial für einen holographischen Volumenspeicher, daß bei der Wellenlänge des Schreiblasers eine optische Dichte
15 ≤ 2 , vorzugsweise ≤ 1 , besonders bevorzugt von ≤ 0.3 besitzt. Auf diese Art und Weise kann sichergestellt werden, daß das aktinische Licht zu einer homogenen Durchleuchtung des gesamten Speichermediums führt und ein dickes Hologramm erzeugt werden kann. Die optische Dichte kann mit kommerziellen UV-/VIS-Spektrometern (z.B. CARY, 4G, UV-/VIS Spektrometer) bestimmt werden.

20 Insbesondere handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial um ein Material, das eine durchstrahlte Dicke von ≥ 0.1 mm, besonders 0,5 mm vorzugsweise ≥ 1 mm und ganz besonders bevorzugt nicht größer als 5 cm hat.

25 Bei der Gruppierung, die mit der elektromagnetischen Strahlung in Wechselwirkung tritt, handelt es sich um einen Farbstoff. Das erfindungsgemäße Material enthält folglich mindestens einen Farbstoff. Bei der elektromagnetischen Strahlung handelt es sich vorzugsweise um Laserlicht, bevorzugt im Wellenlängenbereich zwischen 390 bis 800 nm, besonders bevorzugt um den Bereich 400 bis 650 nm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 510 bis 570 nm.
30

Zum Lesen wird das Aufzeichnungsmaterial nicht mehr wie beim Schreiben zwei interferierenden Strahlen ausgesetzt, sondern nur noch einem Strahl, dem Lesestrahl.

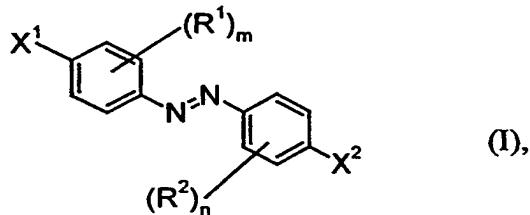
5 Die Wellenlänge des Lesestrahls liegt vorzugsweise längerwellig als die von Signal- und Referenzwelle, beispielsweise 70 bis 500 nm längerwellig. Das Lesen mit der Wellenlänge des Schreiblasers ist jedoch ebenfalls möglich und wird insbesondere bei der kommerziellen Nutzung von holographischen Volumenspeichern zum Einsatz kommen. Hierzu wird beim Lesevorgang aber die Energie des Lesestrahls durch ent-
10 weder die Reduzierung der Belichtungsintensität, oder der Belichtungszeit, oder durch eine Reduzierung der Belichtungsintensität und der Belichtungszeit herabge-
setzt.

15 Die optische Dichte des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials wird durch beide folgenden Parameter eingestellt

15 a) über den molaren Extinktionskoeffizienten des mindestens einen Farbstoffs und/oder
b) über die Konzentration des mindestens einen Farbstoffs in dem polymeren oder oligomeren organischen Material.

20 Farbstoffe mit niedrigen Extinktionskoeffizienten sind beispielsweise Farbstoffe mit einer unpolaren und/oder wenig polarisierbaren Struktur. Solche Farbstoffe können beispielsweise den Klassen der Anthrachinon-, Stilben-, Azastilben-, Azo- oder Methinfarbstoffe entstammen. Bevorzugt sind Azoarbstoffe. Insbesondere bevorzugt sind Azoarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum der $\pi\pi^*$ -Bande, das bei kleiner oder gleich 400 nm, ganz besonders bevorzugt unterhalb von 400 nm liegt.

25 Azofarbstoffe haben beispielsweise die folgende Struktur der Formel (I)



worin

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen nichtionischen
5 Substituenten stehen und

R¹ zusätzlich -X¹-R³ bedeuten kann,

m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugs-
10 weise 0 bis 2 stehen,

X¹ und X² -X¹-R³ bzw. X²-R⁴ bedeuten,

X¹ und X² für eine direkte Bindung, -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-,
15 -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)-
oder -(CNR⁸-NR⁵)- stehen,

R³, R⁴, R⁵ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis
C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-
20 Alkyl-(C=O)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen oder

25 **X¹-R³ und X²-R⁴** für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃ oder CCl₃ stehen
können,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen.

5 Unter nichtionischen Substituenten sind zu verstehen Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, Phenoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-O-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-NH-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-NH-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-O-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-NH-(C=O)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-NH-(C=O)-.

15 Die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Arylreste können ihrerseits durch bis zu 3 Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl substituiert sein und die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein.

Unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod zu verstehen, insbesondere Fluor und Chlor.

20 Bei dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial handelt es sich bevorzugt um polymeres oder oligomeres organisches, amorphes Material besonders bevorzugt um ein Seitenkettenpolymer ebenfalls besonders bevorzugt um ein Blockcopolymer und/oder ein Propfpolymer.

25 Die Hauptketten des Seitenkettenpolymeren entstammen den folgenden Grundstrukturen: Polyacrylat, Polymethacrylat, Polysiloxan, Polyharnstoff, Polyurethan, Polyester oder Zellulose. Bevorzugt sind Polyacrylat und Polymethacrylat.

30 Die Blockcopolymeren bestehen aus mehreren Blöcken, von denen mindestens eine Sorte die weiter oben beschriebenen Copolymersysteme enthält. Die anderen Blöcke bestehen aus unfunktionalisierten Polymergerüsten, die die Aufgabe der Verdünnung

des funktionellen Blockes zur Einstellung der geforderten optischen Dichte erfüllen. Die Ausdehnung des funktionellen Blocks liegt unterhalb der Lichtwellenlänge, bevorzugt im Bereich von kleiner 200 nm, besonders bevorzugt kleiner als 100 nm.

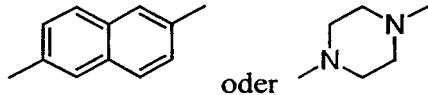
5 Die Polymerisation der Blockcopolymere geschieht beispielsweise über radikalische oder anionische Polymerisation oder über andere geeignete Polymerisationsverfahren, eventuell gefolgt von einer polymeranalogen Reaktion oder durch Kombination dieser Methoden. Die Einheitlichkeit der Systeme liegt in einem Bereich kleiner als 2.0, bevorzugt kleiner als 1.5. Das Molekulargewicht der durch radikalische
10 Polymerisation erhaltenen Blockcopolymere erreicht Werte im Bereich von 50.000, durch anionische Polymerisation können Werte größer als 100.000 eingestellt werden.

15 Die Farbstoffe, insbesondere die Azofarbstoffe der Formel (I) sind an diese Polymergerüste kovalent gebunden, in der Regel über einen Spacer. Beispielsweise steht X^1 (oder X^2 oder R^1) dann für einen solchen Spacer, insbesondere in der Bedeutung $X^{1'}-(Q^1)_i-T^1-S^1-$,

wobei

20 $X^{1'}$ die oben angegebene Bedeutung besitzt,

Q^1 für $-O-$, $-S-$, $-(N-R^5)-$, $-C(R^6R^7)-$, $-(C=O)-$, $-(CO-O)-$, $-(CO-NR^5)-$,
 $-(SO_2)-$, $-(SO_2-O)-$, $-(SO_2-NR^5)-$, $-(C=NR^8)-$, $-(CNR^8-NR^5)-$, $-(CH_2)_p-$,
25 p- oder m- C_6H_4- oder einen zweibindigen Rest der Formeln



oder steht,

i für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht, wobei für $i > 1$ die einzelnen Q^i verschiedene Bedeutungen haben können,

5 T^i für $-(CH_2)_p-$ steht, wobei die Kette durch $-O-$, $-NR^9-$, oder $-OSiR^{10}O-$ unterbrochen sein kann,

S^i für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$ oder $-NR^9-$ steht,

10 p für eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

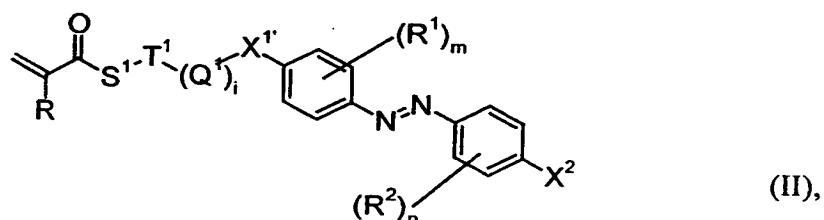
R^9 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht,

15 R^{10} für Methyl oder Ethyl steht und

R^5 bis R^8 die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Bevorzugte Farbstoffmonomere für Polyacrylate oder -methacrylate haben dann die Formel (II)

20

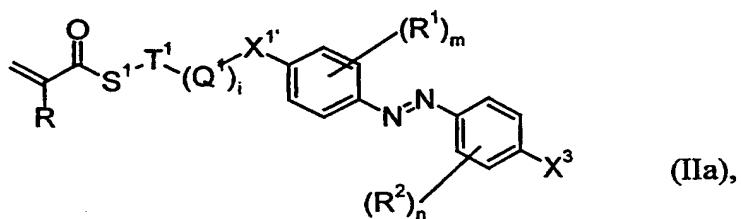


worin

25 R für Wasserstoff oder Methyl steht und

die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Besonders geeignet sind Farbstoffmonomere der folgenden Formel (IIa)



5

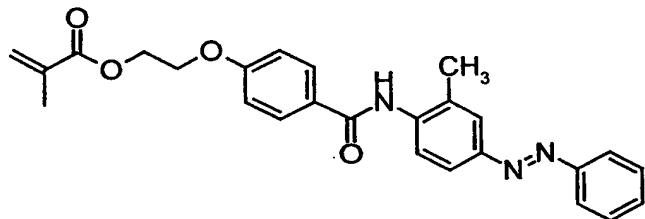
worin

X³ Wasserstoff, Halogen oder C₁- bis C₄-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff bedeutet, und

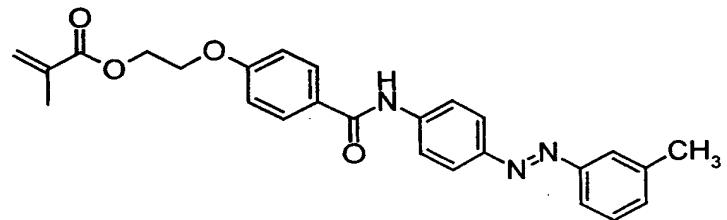
10

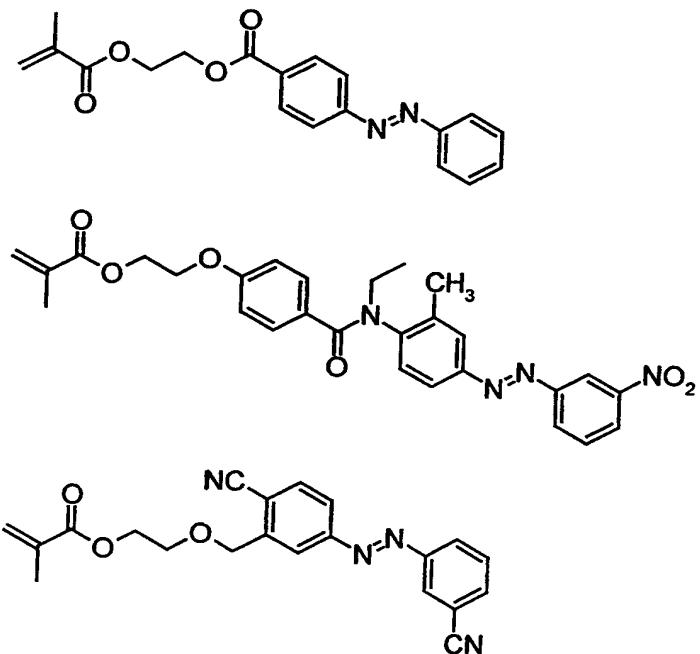
die Reste R, S¹, T¹, Q¹, X¹', R¹ und R² sowie i, m und n die oben angegebene Bedeutung haben.

Besonders bevorzugte Monomere der Formel (IIa) sind beispielsweise:

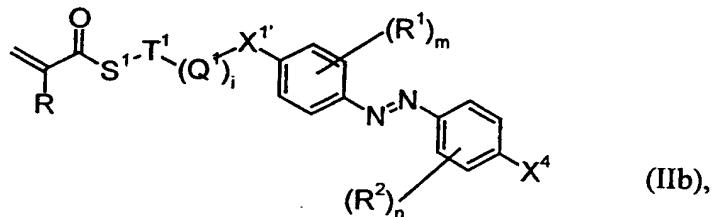


15





5 Ebenfalls geeignet sind Farbstoffmonomere der Formel (IIb), wenn sie zu ≤ 10 Mol-%, bevorzugt ≤ 5 Mol-%, besonders bevorzugt ≤ 1 Mol-% im Polymeren enthalten sind,



worin

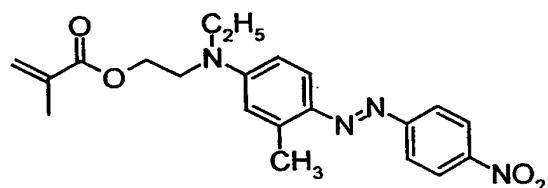
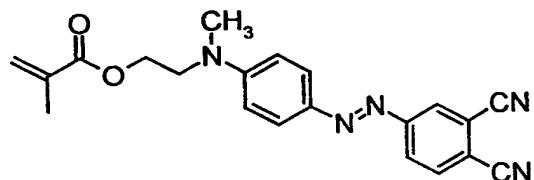
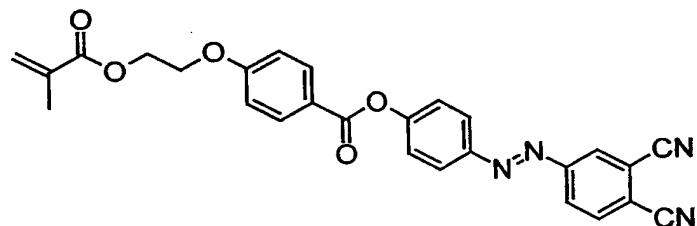
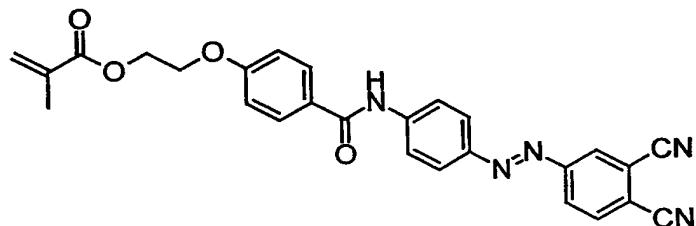
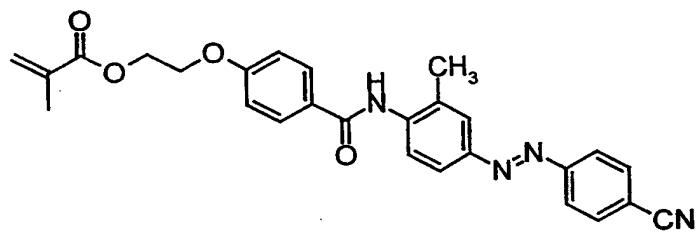
10

X^4 Cyano oder Nitro bedeutet und

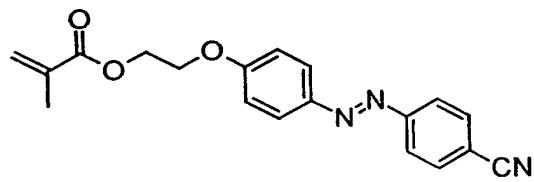
die Reste R , S^1 , T^1 , Q^1 , X^1 , R^1 und R^2 sowie i , m und n die oben angegebene Bedeutung haben.

15

Besonders bevorzugte Monomere der Formel (IIb) sind beispielsweise



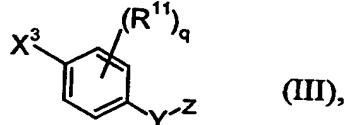
5



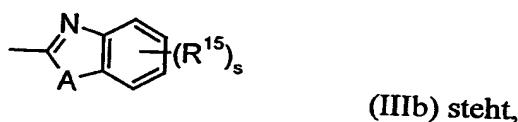
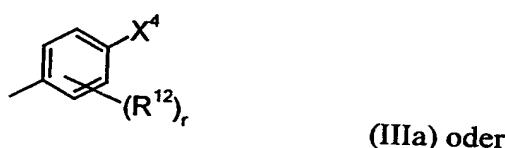
Das erfindungsgemäße polymere oder oligomere organische, amorphe Material kann neben den Farbstoffen, beispielsweise der Formel (I), formanisotrope Gruppierungen

tragen. Auch diese sind, in der Regel über einen Spacer, an die Polymergerüste kovalent gebunden.

Formanisotrope Gruppierungen haben beispielsweise die Struktur der Formel (III)



worin Z für einen Rest der Formeln



worin

10

A für O, S oder N-C₁- bis C₄-Alkyl steht,

X³ für -X³-(Q²)_j-T²-S²- steht,

15 X⁴ für X⁴-R¹³ steht,

X³ und X⁴ unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)- oder -(CNR⁸-NR⁵)- stehen,

20

R⁵, R⁸ und R¹³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₅- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-

Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen oder

5 X⁴-R¹³ für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃ oder CCl₃, stehen kann,

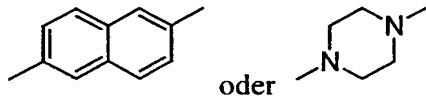
10 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen,

15 10 Y für eine einfache Bindung, -COO-, OCO-, -CONH-, -NHCO-, -CON(CH₃)-, -N(CH₃)CO-, -O-, -NH- oder -N(CH₃)- steht,

20 R¹¹, R¹², R¹⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, Phenoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-O-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-NH-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-NH, C₁- bis C₂₀-Alkyl-O-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-NH-(C=O)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-NH-(C=O)- stehen,

25 20 q, r und s unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 stehen,

Q² für -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)-, -(CNR⁸-NR⁵)-, -(CH₂)_p-, p- oder m-C₆H₄- oder einen zweibindigen Rest der Formeln



oder steht,

j für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht, wobei für $j > 1$ die einzelnen Q^1 verschiedene Bedeutungen haben können,

T² für $-(CH_2)_p-$ steht, wobei die Kette durch -O-, -NR⁹-, oder -OSiR¹⁰₂O- unterbrochen sein kann,

S² für eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -NR⁹- steht,

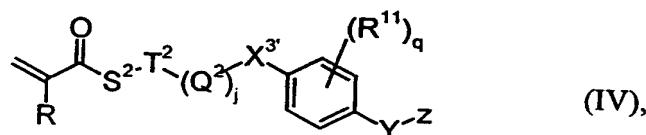
p für eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

R⁹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht und

R¹⁰ für Methyl oder Ethyl steht.

15

Bevorzugte Monomere mit solchen formanisotropen Gruppierungen für Polyacrylate oder -methacrylate haben dann die Formel (IV)



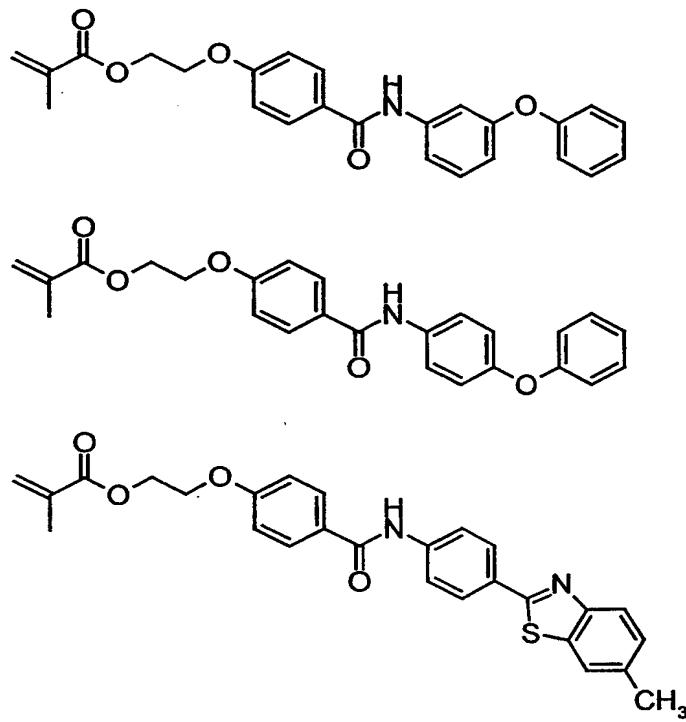
20 worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

25

Besonders bevorzugte formanisotrope Monomere der Formel (IV) sind beispielsweise:

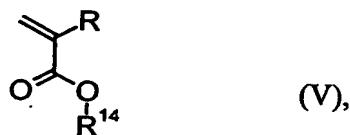


Die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Arylreste können ihrerseits durch bis zu 3
5 Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy,
C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl substituiert sein und
die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein.

Unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod zu verstehen, insbesondere Fluor und
10 Chlor.

Neben diesen funktionalen Bausteinen können die erfindungsgemäßen Oligo- oder
Polymeren auch Bausteine enthalten, die hauptsächlich zur Erniedrigung des
prozentualen Gehalts an funktionalen Bausteinen, insbesondere an Farbstoffbau-
15 steinen, dienen. Neben dieser Aufgabe können sie auch für andere Eigenschaften der
Oligo- oder Polymeren verantwortlich sein, z. B. die Glasübergangstemperatur,
Flüssigkristallinität, Filmbildungseigenschaft, usw.

Für Polyacrylate oder -methacrylate sind solche Monomeren Acryl- oder Methacryl-
20 säureester der Formel (V)



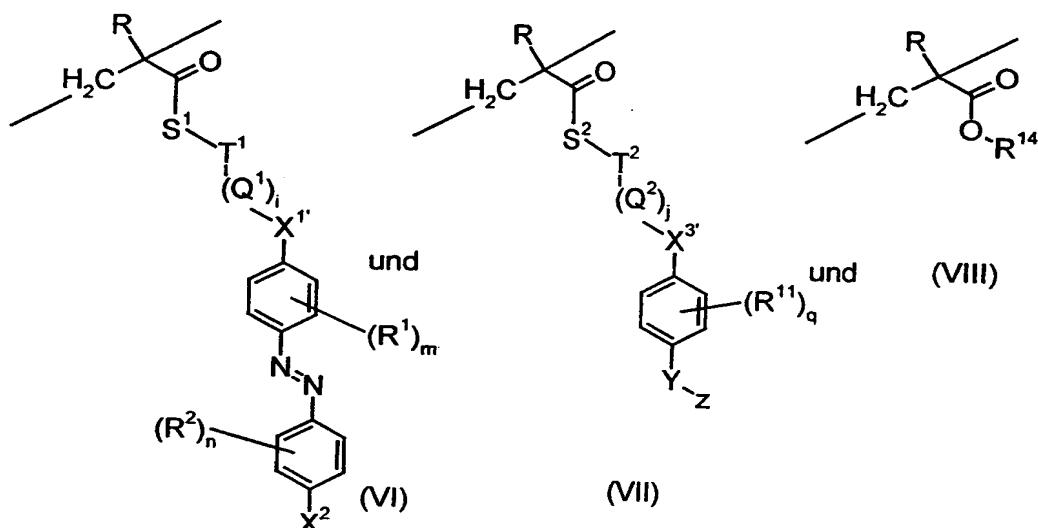
worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

5

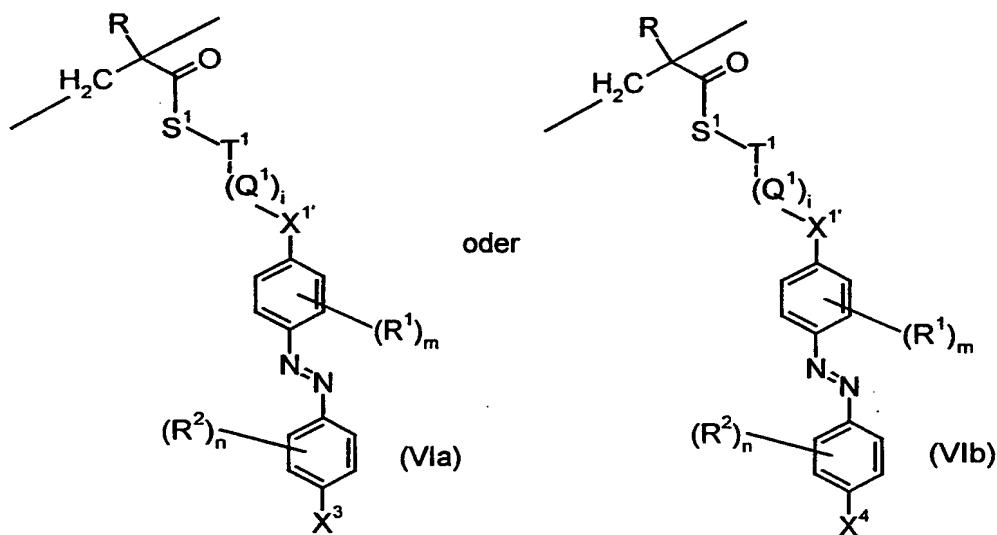
R¹⁴ für gegebenenfalls verzweigtes C₁- bis C₂₀-Alkyl oder für einen wenigstens eine weitere Acryleinheit enthaltenden Rest steht.

10 Erfindungsgemäße Polyacrylate und Polymethacrylate enthalten dann vorzugsweise als wiederkehrende Einheiten solche der Formeln (VI), vorzugsweise solche der Formeln (VI) und (VII) oder der Formeln (VI) und (VIII) oder solche der Formeln (VI), (VII) und (VIII)



bzw. statt der Formel (VI) wiederkehrende Einheiten der Formeln (VIa) oder (VIb)

15



worin die Reste die oben angegebenen Bedeutungen besitzen. Es können auch mehrere der wiederkehrenden Einheiten der Formel (VI) ((VIa) oder (VIb)) und/oder der wiederkehrenden Einheiten der Formeln (VII) und/oder (VIII) vorhanden sein.

5

Das Mengenverhältnis zwischen VI, (VIa, b), VII und VIII ist beliebig. Bevorzugt beträgt die Konzentration von VI (VIa, b) je nach Absorptionskoeffizienten von VI (VIa, b) zwischen 0.1 und 100 % bezogen auf das jeweilige Gemisch. Das Verhältnis zwischen VI (VIa, b) und VII beträgt zwischen 100:0 und 1:99, bevorzugt zwischen 100:0 und 30:70, ganz besonders bevorzugt zwischen 100:0 und 50:50.

10

Die Farbstoffe der Formel (I) bzw. die Farbstoffmonomeren der Formel (II) zeigen eine kurzwellig liegende Hauptabsorptionsbande ($\pi-\pi^*$ -Bande) sowie eine längerwellig liegende Nebenabsorptionsbande ($n-\pi^*$ -Bande). Der molare Extinktionskoeffizient ϵ dieser $n-\pi^*$ -Bande liegt im Bereich 400 bis $5.000 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{mol}$. Bei einer angenommenen Farbstoff-Molmasse von 400 g/mol haben Oligo- oder Polymere bei einer durchstrahlten Dicke von 0,1 mm eine optische Dichte ≤ 2 , wenn sie $\leq 1.6 \%$ (für $\epsilon = 5.000$) bis $\leq 20 \%$ (für $\epsilon = 400$) an solchen Farbstoffen enthalten.

15

20 Die erfindungsgemäßen Polymeren und Oligomeren besitzen vorzugsweise Glasübergangstemperaturen T_g von mindestens 40°C. Die Glasübergangstemperatur kann

beispielsweise nach B. Vollmer, Grundriß der Makromolekularen Chemie, S. 406-410, Springer-Verlag, Heidelberg 1962, bestimmt werden.

5 Die erfindungsgemäßen Polymeren und Oligomeren besitzen eine als Gewichtsmittel bestimmtes Molekulargewicht von 5.000 bis 2.000.000, vorzugsweise von 8.000 bis 1.500.000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (geeicht mit Polystyrol).

10 Pfropfpolymere werden hergestellt durch radikalische Anbindung von Farbstoffmonomeren der Formeln (II) oder (IIa) oder (IIb) sowie gegebenenfalls zusätzlich von formanisotropen Monomeren der Formel (IV) und/oder gegebenenfalls zusätzlich von Monomeren der Formel (V) an oligo- oder polymere Grundsysteme. Solche Grundsysteme können die verschiedenartigsten Polymeren sein, z.B. Polystyrol, Poly(meth)acrylate, Stärke, Cellulose, Peptide. Die radikalische Anbindung kann erfolgen durch Bestrahlung mit Licht oder durch Verwendung von Radikale erzeugenden Reagenzien, z.B. Tert.-butylhydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Azodisobutyronitril, Wasserstoffperoxid/Eisen(II)-salze.

15

20 Durch die Struktur der Polymeren und Oligomeren werden die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Strukturelemente der Formeln (VI), (VIa, b) untereinander oder der Formeln (VI), (VIa, b) und (VII) untereinander so eingestellt, daß die Ausbildung flüssigkristalliner Ordnungszustände unterdrückt wird und optisch isotrope, transparente nichtstreuende Filme, Folien, Platten oder Quader hergestellt werden können. Andererseits sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen dennoch stark genug, daß bei Bestrahlung mit Licht ein photochemisch induzierter, kooperativer, gerichteter Umorientierungsprozeß der photochromen und der nicht photochromen Seitengruppen bewirkt wird.

25

30 Bevorzugt treten zwischen den Seitengruppen der wiederkehrenden Einheiten der Formel (VI), (VIa, b) oder zwischen denen der Formeln (VI), (VIa, b) und (VII) Wechselwirkungskräfte auf, die ausreichen, daß die photoinduzierte Konfigurationsänderung der Seitengruppen der Formel (VI), (VIa, b) eine gleichgerichtete - so-

genannte kooperative - Umorientierung der anderen Seitengruppen ((VI), (VIa, b) und/oder (VII)) bewirkt.

In den optisch isotropen amorphen photochromen Polymeren können extrem hohe
5 Werte der optischen Anisotropie induziert werden (Δn bis 0.4).

Durch den Einfluß von aktinischem Licht werden in den Polymeren oder Oligomeren
Ordnungszustände generiert und modifiziert und damit die optischen Eigenschaften
moduliert.

10

Als Licht wird polarisiertes Licht verwendet, dessen Wellenlänge im Bereich der Absorptionsbande, vorzugsweise im Bereich der langwelligen $n-\pi^*$ -Bande der wiederkehrenden Einheiten der Formel (VI) liegt.

15

Die Herstellung der Polymeren und Oligomeren kann nach literaturbekannten Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise nach DD 276 297, DE-A 3 808 430, Makromolekulare Chemie 187, 1327-1334 (1984), SU 887 574, Europ. Polym. 18, 561 (1982) und Liq. Cryst. 2, 195 (1987).

20

Die Herstellung von Filmen, Folien, Platten und Quadern gelingt, ohne daß aufwendige Orientierungsverfahren unter Nutzung externer Felder und/oder von Oberflächeneffekten notwendig sind. Sie lassen sich durch Spincoaten, Tauchen, Gießen oder andere technologisch leicht beherrschbare Beschichtungsverfahren auf Unterlagen aufbringen, durch Pressen oder Einfüllen zwischen zwei transparente Platten bringen oder einfach als selbsttragendes Material durch Gießen oder Extrudieren präparieren. Solche Filme, Folien, Platten und Quader lassen sich durch schlagartiges Abkühlen, d.h. durch eine Abkühlungsrate von >100 K/min, oder durch rasches Abziehen des Lösungsmittels auch aus flüssigkristallinen Polymeren oder Oligomeren herstellen, die Strukturelemente im beschriebenen Sinne enthalten.

25

30

Bevorzugt ist ein Herstellungsverfahren des holographischer Volumenspeicher bei dem ein Schritt nach einem üblichen Spritzgußverfahren im Bereich bis 300°C, bevorzugt bis 220°C, besonders bevorzugt 180°C enthalten ist.

5 Die Schichtdicke ist $\geq 0,1$ mm, vorzugsweise $\geq 0,5$ mm besonders bevorzugt ≥ 1 mm. Ein besonders bevorzugtes Präparationsverfahren für Schichten im Millimeterbereich stellt das Spritzgußverfahren dar. Hierbei wird die Polymerschmelze durch eine Düse in eine formgebende Halterung gepreßt, aus der sie nach dem Abkühlen entnommen werden kann.

10 Eine bevorzugte Methode das Aufzeichnungsmaterial oder das erfindungsgemäße Polymer herzustellen enthält ein Verfahren, wobei mindestens ein Monomer ohne weiteres Lösungsmittel polymerisiert wird wobei bevorzugt radikalisch polymerisiert wird, und besonders bevorzugt durch radikalische Starter und/oder UV-Licht 15 und/oder thermisch initiiert wird.

Man arbeitet bei Temperaturen zwischen 20°C und 200°C, bevorzugt zwischen 40°C und 150°C, besonders bevorzugt 50°C und 100°C und ganz besonders bevorzugt um 60°C.

20 In einer besonderen Ausführungsform wird als radikalischer Starter AIBN verwendet.

25 Oft hat es sich als günstig erwiesen, daß man ein weiteres, bevorzugt flüssiges Monomer mit einsetzt. Darunter werden bei den Reaktionstemperaturen flüssige Monomere verstanden, die bevorzugt olefinisch ungesättigte Monomere sind, besonders bevorzugt auf Basis der Acrylsäure und Methacrylsäure, ganz besonders bevorzugt Methylmethacrylat.

Der Anteil der Monomere der Formel (II) beträgt in den Copolymeren bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und im günstigsten Fall 0,5 bis 2 Gew.-%.

5 Die Methode der holographischen Datenspeicherung ist beispielsweise in LASER FOCUS WORLD, NOVEMBER 1996, Seite 81 ff. beschrieben.

Beim Schreiben eines Hologramms werden die oben beschriebenen Polymerfilme von zwei kohärenten Laserstrahlen einer Wellenlänge, die die erforderlichen lichtinduzierten Reorientierungen hervorruft, bestrahlt. Der eine Strahl, der Objektstrahl enthält die zu speichernde optische Information, beispielsweise den Intensitätsverlauf, der aus dem Durchgang eines Lichtstrahls durch eine zweidimensionale, schachbrettartige Pixelstruktur (Datenseite) resultiert. Im Prinzip kann jedoch Licht, das von jedem beliebigen zwei oder dreidimensionale Objekte gebeugt, gestreut, oder reflektiert wird, als Objektstrahl herangezogen werden. Auf dem Speichermedium wird der Objektstrahl mit dem zweiten Laserstrahl, dem Referenzstrahl, der im allgemeinen eine ebene oder zirkulare Welle ist, zur Interferenz gebracht. Das resultierende Interferenzmuster prägt sich im Speichermedium als Modulation der optischen Konstanten (Brechungsindex und/oder Absorptionskoeffizient) ein. Diese Modulation durchsetzt den gesamten bestrahlten Bereich, insbesondere die Dicke des Speichermediums. Wird nun der Objektstrahl abgeblockt und das Medium einzig mit dem Referenzstrahl belichtet, so fungiert das modulierte Speichermedium als eine Art Beugungsgitter für den Referenzstrahl. Die durch die Beugung resultierende Intensitätsverteilung entspricht der Intensitätsverteilung, die vom zu speichernden Objekt ausging, so daß nicht mehr unterschieden werden kann, ob das Licht vom Objekt selber kommt, oder ob es aufgrund der Beugung des Referenzstrahles resultiert.

Zum Abspeichern verschiedener Hologramme an einer Probenposition verwendet man unterschiedliche Multiplexverfahren: Wellenlängenmultiplexing, Shiftmultiplexing, Phasenmultiplexing, Peristrophic Multiplexing und/oder Winkelmultiplexing und/oder andere. Beim Winkelmultiplexing ändert man den Winkel zwischen

dem Speichermedium, in dem unter den aktuellen Winkeln ein Hologramm gespeichert wurde und dem Referenzstrahl. Ab einer gewissen Winkeländerung verschwindet das ursprüngliche Hologramm (Bragg-Mismatch): der einfallende Referenzstrahl kann nicht mehr vom Speichermedium zur Rekonstruktion des Objektes abgelenkt werden. Der Winkel, ab dem dies geschieht, hängt entscheidend von der Dicke des Speichermediums (und von der im Medium erzeugten Modulation der optischen Konstanten) ab: Je dicker das Medium, umso geringer ist der Winkel, um dem der Referenzstrahl geändert werden muß.

5

10 In dieser neuen Winkelkonfiguration kann ein weiteres Hologramm eingeschrieben werden. Das Auslesen dieses Hologramms funktioniert wieder genau in der Winkelkonfiguration zwischen Speichermedium und Referenzstrahl, in der es auch geschrieben wurde.

15 Durch sukzessive Änderung der Winkel zwischen Medium und Schreibstrahlen können somit mehrere Hologramme an der gleichen Stelle des Speichermediums eingeschrieben werden.

20 Die in diesem Patent beschriebenen Polymersysteme zeigen nun den großen Vorzug, daß beim Schreiben eines nachfolgenden Hologrammes die im Speichermedium deponierte Information der vorigen Hologramme nicht gelöscht wird und daß mehr als drei Hologramme, bevorzugt mehr als 50, besonders bevorzugt mehr als 100, ganz besonders bevorzugt mehr als 500 und äußerst bevorzugt mehr als 1000 Hologramme an einer Stelle des Speichermediums geschrieben werden können. Bei den zu speichernden Objekten handelt es sich um Datenseiten, die durch Transmission eines Flüssigkristalldisplays erzeugt werden. Diese Datenseiten besitzen 256 x 256 Pixel, bevorzugt 512 x 512 Pixel, besonders bevorzugt 1024 x 1024 Datenpixel.

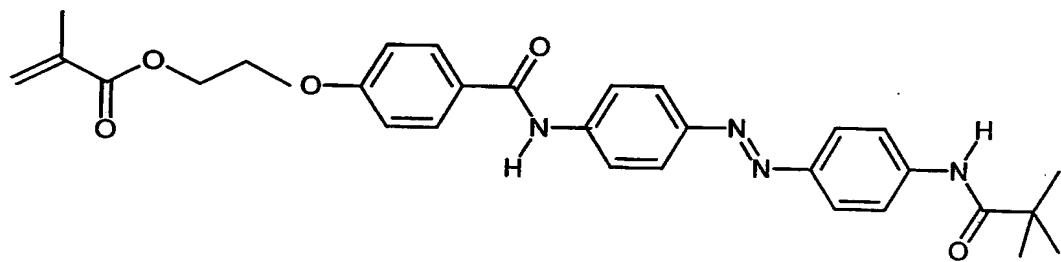
25

30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Aufzeichnungsmaterial für einen holographischen Volumenspeicher bestehend aus einem polymeren oder oligomeren organischen, amorphen Material, das mindestens eine mit elektromagnetischer

Strahlung in Wechselwirkung tretende Gruppierung sowie gegebenenfalls mindestens eine formanisotrope Gruppierung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es eine optische Dichte ≤ 2 , vorzugsweise ≤ 1 , ganz besonders bevorzugt ≤ 0.3 besitzt. Das Aufzeichnungsmaterial kann als freitragender Film, oder bevorzugt in einem
5 Vielschichtaufbau zur Datenspeicherung herangezogen werden. Bei diesem Vielschichtaufbau handelt es sich beispielsweise um einen Sandwich, in dem das eigentliche Aufzeichnungsmedium von mindestens einem Substrat umgeben ist. Beim Substrat kann es sich um transparente Medien mit hoher optischer Qualität, beispielsweise um Glasplatten, Quarzplatten oder Platten aus Polycarbonat handeln. Unter
10 hoher optischer Qualität wird verstanden, daß die Streueffizienz, d.h. der Quotient zwischen an diesem Sandwich gestreuten Licht und dem einfallenden Licht nicht schlechter als 10^{-4} , bevorzugt nicht schlechter als 10^{-5} , ganz besonders bevorzugt nicht schlechter als 10^{-6} ist. Zur Bestimmung dieses Quotienten kann die Probe dem Strahl eines HeNe-Lasers ausgesetzt werden. Die Detektion erfolgt über eine CCD-
15 Kamera.

Beispiele**Beispiel 1**

5 Herstellung von Monomeren:



a) *4-(2-Hydroxyethyloxy)benzoësäure*

10 138 g p-Hydroxybenzoësäure und 0,5 g KI werden unter Rühren in 350 ml Ethanol vorgelegt. Eine Lösung von 150 g KOH in 150 ml Wasser wird zuge-
 tropft. 88,6 g Ethylenchlorhydrin werden bei 30°- 60°C innerhalb von 30 Min zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 15 h unter Rückfluß gerührt. Danach wird das Lösungsmittel zunächst unter Normaldruck und dann im Vakuum vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird in 1 l Wasser gelöst und mit HCl angesäuert. Niederschlag wird abgesaugt und aus 1,8 l Wasser um-
 kristallisiert. Das Produkt wird getrocknet und zweimal aus Ethanol um-
 kristallisiert. Die Ausbeute beträgt 46 g (25 % d. Th.). Fp 179,5°C.

b) *(4-(2-Methacryloyloxyethyloxy)benzoësäure*

20 45 g *4-(2-Hydroxyethyloxy)benzoësäure*, 180 ml Methacrylsäure 10 g p-Toluolsulfonsäure und 10 g Hydrochinon werden in 150 ml Chloroform unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Das während der Reaktion entstehende Wasser wird am Wasserabscheider abgetrennt. Die Reaktionsmischung wird mit 150 ml Chloroform verdünnt, mehrmals mit je 100 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert, und das Chloroform am Rotationsverdampfer auf zwei Drittel abdestilliert. Das Produkt fällt

aus, wird abgesaugt und zweimal aus Isopropanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 28 g (45% d.Th.). Fp 146°C.

c) *4-(2-Methacryloyloxyethyloxy)benzoësäurechlorid*

5 25 g *4-(2-Methacryloyloxyethyloxy)benzoësäure*, 80 ml Thionylchlorid und 0,5 ml DMF werden bei Raumtemperatur 30 Min gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wird danach zunächst im mäßigen Vakuum und dann im Hochvakuum abdestilliert. Das dabei entstandene Säurechlorid mit fast quantitativer Ausbeute krisallisiert nun bei Raumtemperatur langsam aus.

10

Elementaranalyse: C₁₃H₁₃ClO₄ (268,7)

Ber.: C58,11; H4,88; Cl13,19;

Gef.: C58,00; H4,90; Cl13,20.

15

d) *4-Pivalinoylamino-4'-aminoazobenzol*

36 g *4,4'-Diaminoazobenzol* und 62 g Triethylamin werden in 400 ml THF vorgelegt. Eine Lösung von 23,2 g Pivalinsäurechlorid in 100 ml THF wird langsam zugetropft. Nach 2 h rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält 42 g des Produktes. Weitere Reinigung erfolgt chromatographisch (Kieselgel; Toluol/Ethylacetat 1:1). Die Ausbeute beträgt 8 g. Fp 230°C.

20

e) *4-Pivalinoylamino-4'-[p-(2-methacryloyloxy-ethyloxy)bezoylamino]azobenzol*

25

1 g *4-Pivalinoylamino-4'-aminoazobenzol* wird in 10 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) bei 50°C vorgelegt und zu der Lösung von 1 g *4-(2-Methacryloyloxyethyloxy)-benzoësäure* in 1 ml NMP bei 50°C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur 1 h gerührt, abgekühlt, mit 200 ml Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, in 30 ml Methanol bei Raumtemperatur nachgerührt, von der Mutterlauge abfiltriert und im

30

Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,2 g. Fp 194°C. $\lambda_{\text{max}} = 378$ nm (DMF), $\epsilon = 37000$ l/(mol.cm)

Beispiel 2

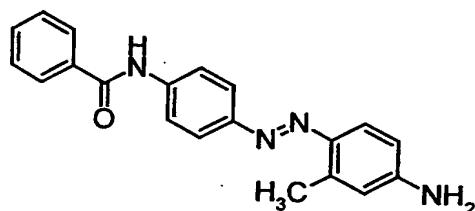
5

a) 32 g N-Benzoyl-p-phenylenediamin wurden in einer Mischung aus 210 ml Eisessig, 75 ml Propionsäure und 31 ml konz. Salzsäure bei 3-5°C vorgelegt. 50 g Nitrosylschwefelsäure (ca. 40-proz.) tropften bei dieser Temperatur während 1 h dazu.

10

b) 16 g m-Toluidin wurden in 130 ml Eisessig gelöst. Bei 0-5°C tropfte während 2 h die Diazotierung aus a) dazu. Über Nacht wurde bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Farbstoff wurde abgesaugt und in 550 ml Wasser suspendiert. Mit Soda wurde der pH auf 8.4 angehoben. Der Farbstoff wurde erneut abgesaugt, mit Isopropanol gewaschen und getrocknet. Man erhielt 27 g (54.4 % d. Th.) des Farbstoffs der Formel

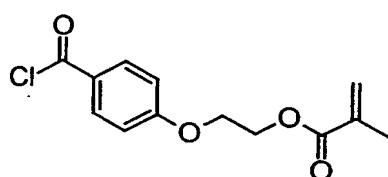
15



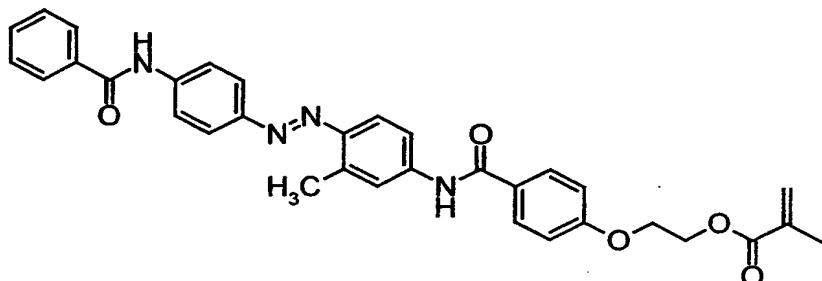
UV/VIS in Dimethylformamid: $\lambda_{\text{max}} = 416$ nm.

20

c) 5 g des Farbstoffs aus b) wurden in 20 ml N-Methylpyrrolidon bei 50°C gelöst. 3.5 g des Säurechlorids der Formel



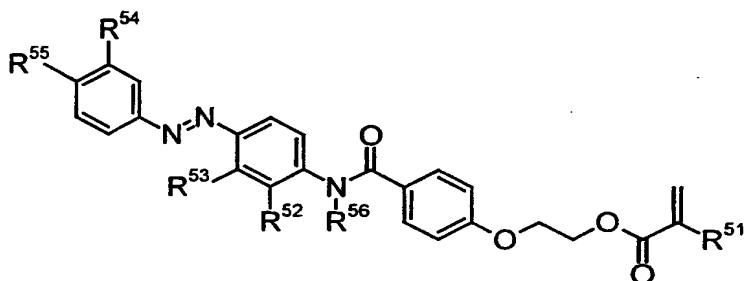
wurden zugesetzt. 1.5 h wurde bei 50°C gerührt. Schließlich wurde mit 20 ml Wasser versetzt und der ausgefallene Farbstoff wurde abgesaugt. Er wurde mit 50 ml Isopropanol verrührt, abgesaugt und getrocknet. Man erhielt 6.2 g (73.4 % d. Th.) des Farbstoffmonomeren der Formel



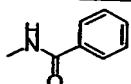
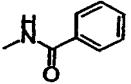
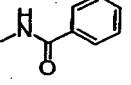
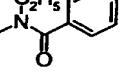
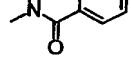
5

UV/VIS in Dimethylformamid: $\lambda_{\text{max}} = 386 \text{ nm}$.

Analog wurden die Farbstoffmonomeren der folgenden Tabelle hergestellt.



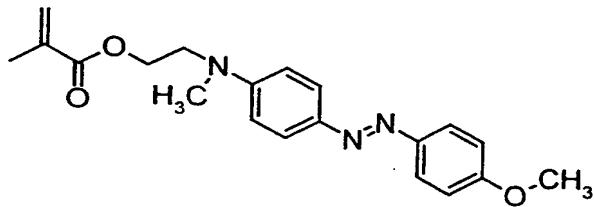
10

| Bsp. | R ⁵¹ | R ⁵² | R ⁵³ | R ⁵⁴ | R ⁵⁵ | R ⁵⁶ | λ _{max} |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|---|--|-------------------------------|------------------|
| 2 | CH ₃ | H | H | H |  | H | |
| 3 | CH ₃ | CH ₃ | H | H |  | H | 374 nm |
| 4 | H | H | CH ₃ | H |  | H | 386 nm |
| 5 | CH ₃ | CH ₃ | H | H |  | C ₂ H ₅ | 371 nm |
| 6 | CH ₃ | H | CH ₃ | H |  | H | 395 nm |
| 7 | CH ₃ | H | CH ₃ |  | CH ₃ | H | 373 nm |

Beispiel für Pfropfpolymeren

5 8.7 g der Stärke Perfectamyl A 4692 (86.3 %) der Fa. Avebe, Foxhol, NL, wurden in 60 ml Wasser bei 86°C gelöst. Hierzu wurde eine Mischung aus 1.5 g einer 1-gew.-%igen wäßrigen FeSO₄-Lösung und 6.1 g einer 3 gew.-%igen wäßrigen H₂O₂-Lösung gegeben. 15 min wurde bei 86°C gerührt. Danach wurden bei dieser Temperatur gleichzeitig während 90 min eine Lösung von 1.4 g des Farbstoffmonomeren der Formel

10



in 12.5 g Methacrylsäuremethylester und 4.1 g einer 3-gew.-%igen wßrigen H_2O_2 -Lösung zugetropft. Nach weiteren 15 min bei dieser Temperatur wurden 0.105 g t-Butylhydroperoxid zugesetzt und weiter 1 h bei 86°C gerührt. Die feine gelbe Dispersion wurde durch ein 100 μm -Polyamidfilter filtriert.

5

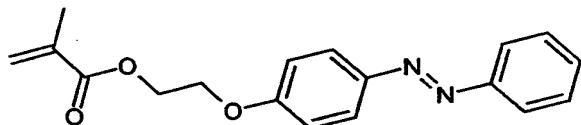
Die Dispersion wurde 1:10 mit Wasser verdünnt, auf eine Glasplatte aufgestrichen und getrocknet. Der transparente, schwach gelbe Film auf der Glasplatte wurde mit polarisiertem Licht, Kaltlichtlampe KL 500 der Fa. Schott, (Spotdurchmesser 6 mm) 10 min bestrahlt. Zwischen gekreuzten Polarisatoren war der belichtete Spot hell in dunkler Umgebung zu sehen.

10

Beispiel 3: Herstellung holographischer Materialien durch Polymerisation im Block

15

Eine Lösung von 0.314 Gramm 4(2-Methacryloyloxy-ethyloxy)azobenzol (1 mol%)



und 0.052 Gramm 2,2'-Azoisobuttersäurenitril in 10 Gramm Methacrylsäuremethylester wurde in einer Glasampule mit trockenem Argon 30 min gespült. Die Ampule wurde mit einem Gummistopfen verschlossen und für 7 Tage bei 60°C getempert. Es resultierte ein transparenter Polymerzylinder. Durch Zerbrechen der Ampulle und Entfernen der Glassplitter konnte der Polymerzylinder isoliert werden. Eine erneute Lagerung für 2 Wochen bei 60°C diente zur Entfernung der Reste von Methacrylsäuremethylester und zur Auflösung der inneren Spannungen im Polymerblock.

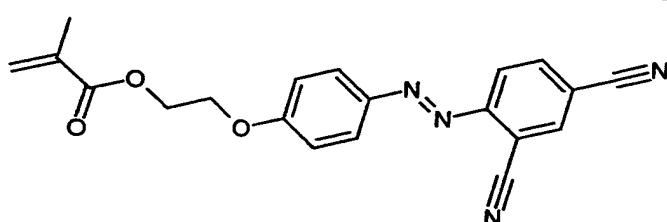
20

Der so gewonnene PAP-Zylinder wurde in der Feinmechanikwerkstatt in Scheiben von einem Durchmesser von 17 mm und einer Dicke von 1.9 mm geschnitten und anschließend poliert. Diese Scheiben haben folgende optischen Dichten bei den

wesentlichen Wellenlängen: OD(514 nm)=2,502; OD(532 nm)=0,755; OD(568 nm)=0,052.

Analog wird Copolymer mit 10 mol-%-Anteil des Azofarbstoffes hergestellt.

Analog wird Copolymer aus 1 mol-% Anteil des Monomers:



und 99 mol-%-Anteile des Methacrylsäuremethylesters hergestellt.

Beispiel 4

10

Das Polymer aus Beispiel 3 wird aus einer Lösung mittels Spin-Coating auf ein 150 µm dickes Glassubstrat aufgebracht. Die Schichtdicke bei der mittig auf dem Substrat liegenden Meßstelle beträgt 600 nm. Die Höhe des Brechungsindex n der Polymerschicht wird für die drei Raumrichtungen x, y (Schichtebene) und z (Schichtnormale) über die Methode der Prismenkopplung bestimmt. Dazu wird die Basis eines Prismas in engen Kontakt mit der Polymerschicht gebracht. Die Winkel, bei denen das polarisierte Licht eines Lasers in die Schicht einkoppelt und diese wellenleiterartig durchläuft, geben Aufschluß über ihren Brechungsindex bei der Lichtwellenlänge. Jede Einkopplung wird als Signaleinbruch an einem Detektor in Reflexion deutlich.

15

20

Bei Wahl der Polarisation des Lasers senkrecht zur Einfallsebene (s-Polarisation) kann der Brechungsindex in Polarisationsrichtung bestimmt werden. Je nach Orientierung des Substrates können die Werte für n_x und n_y bestimmt werden. Der Index des schwächer brechenden Substrats, der Index des Prismas und die Laserwellenlänge ($\lambda=633$ nm) gehen in die Berechnungen ein. Bei Polarisation in der Einfallsebene (p-Polarisation) kann der Wert für n_z ermittelt werden. Dazu muß eine der

25

beiden Raumrichtungen x oder y mit der Einfallsebene zusammenfallen. Zusätzlich geht in die Berechnung der Wert des Brechungsindex der so gewählten Richtung (n_x oder n_y) ein.

5 Die Brechungsindizes n_x , n_y und n_z werden an der Probe vor, während und nach mehrerer Belichtungen und Löschvorgänge ermittelt. Das Belichten geschieht durch Einstrahlen auf die Polymerschicht in senkrechter Inzidenz mit Laserlicht der Wellenlänge $\lambda=514$ nm. Die Lichtintensität beträgt 200 mW/cm². Das Licht ist linear polarisiert in x-Richtung. Das Löschen der so induzierten Orientierungsanisotropie in
10 der xy-Ebene erfolgt bei Polarisation in y-Richtung.

| Probe | Brechungsindex bei $\lambda=633$ nm | | |
|-----------------------------|--|-------|-------|
| | n_x | n_y | n_z |
| Unbehandelt | 1,692 | 1,692 | 1,657 |
| Nach 200 s Belichtung | 1,657 | 1,721 | 1,682 |
| Nach 500 s Belichtung | 1,626 | 1,732 | 1,700 |
| Nach 5000 s Belichtung | 1,596 | 1,746 | 1,716 |
| Nach 1. Löschen | 1,672 | 1,675 | 1,723 |
| Nach 2. Belichtung (5000 s) | 1,588 | 1,721 | 1,730 |
| Nach 2. Löschen | 1,650 | 1,651 | 1,735 |

Die Höhe des Brechungsindex jeder Raumrichtung ist ein Maß für die mittlere Zahl der in dieser Richtung orientierten Chromophore, weil er mit der induzierbaren
15 Polarisation korreliert und sich diese hauptsächlich aus den hohen molekularen Polarisierbarkeiten längs jeder Molekülachse zusammensetzt. Da n_x und n_y ursprünglich identisch sind, liegt eine makroskopisch isotrope Verteilung in der xy-Ebene vor. Der kleinere Wert für n_z zeigt die planare molekulare Ausrichtung, entstanden durch den Herstellungsprozeß, an. Das erste Belichten führt sukzessive zu einer
20 Orientierungsverteilung mit einer verringerten Zahl an Chromophoren, die in x-

Richtung liegen. Die Verarmung dieser Richtung findet im statistischen Mittel zu gleichen Teilen zugunsten der beiden anderen Raumrichtungen y und z statt, abzulesen an den steigenden Werten für n_y und n_z . Eine Doppelbrechung n_y-n_x in der Filmebene kann nahezu vollständig wieder gelöscht werden. Die Zahl der in z-
5 Richtung orientierten Chromophore steigt aber bei jedem erneuten Belichtungs- oder Löschvorgang.

Beispiel 5

10

Das Polymer aus Beispiel 3 liegt in Form von Granulat vor. Es wird auf einen Glasträger gebracht und auf ca. 180°C erwärmt. Bei dieser Temperatur schmilzt das Polymer. Auf dem Glassubstrat befinden sich Abstandshalter, z.B. aus Mylarfolie oder Glasfasern und ein weiteres Deckglas. Mit diesem Sandwich Glas-Polymer-Glas
15 werden Schichten im Bereich von 20 bis 1000 μm realisiert.

Beispiel 6

20

Ein 500 μm dicker Polymerfilm, präpariert nach dem Verfahren aus Beispiel 5, wird in einem holographischen Aufbau untersucht. Als Schreibquelle dient ein SHG Nd:YAG Laser (532 nm). Im Strahlengang des Objektstrahls steht ein Spatial Light Modulator, der eine Datenmaske von 1024 x 1024 Pixeln erzeugt. Das Intensitätsverhältnis des Referenz- zum Objektstrahl beträgt 7:1, die gesamte auf die Probe fallende Leistungsdichte beträgt 200 mW/cm². Durch die Überlagerung der senkrecht zur Einfallsebenen polarisieren Referenz- und Objektstrahl, die unter einem Winkel von 40° zueinander auf die Probe fallen und für 30 Sekunden die Probe belichten wird ein Hologramm geschrieben, das im Anschluß durch die alleinige Belichtung mit dem Referenzstrahl (Belichtungszeit 10 Millisekunden)
25 ausgelesen wird. Durch eine Änderung des Winkels des Referenzstrahls von 0.25° wird die Braggbedingung verletzt und das ursprüngliche Hologramm ist nicht mehr
30

zu sehen. Unter diesen neuen Winkelkonfiguration wird ein neues Hologramm eingeschrieben. Dieser Vorgang wird 100 mal wiederholt. Nach jedem Einschreibvorgang werden neben dem gerade geschriebenen Hologramm auch alle zuvor geschriebenen Hologramme durch Einstellung des entsprechenden Referenzwinkels ausgelesen.

5 Selbst nach Beendigung der 100 Schreibvorgänge ist die Information in allen Hologrammen erhalten.

Patentansprüche

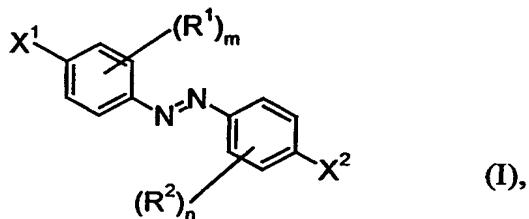
1. Aufzeichnungsmaterial für einen holographischen Volumenspeicher, enthaltend mindestens einen, beim Einschreiben eines Hologramms seine räumliche Anordnung verändernden Farbstoff sowie gegebenenfalls mindestens eine formanisotrope Gruppierung, dadurch gekennzeichnet, daß er das Aufzeichnen mehrerer Hologramme an einer Probenposition erlaubt
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Farbstoff seine räumliche Anordnung so ändert, daß er sein Absorptionsverhalten verändert, insbesondere seine Empfindlichkeit auf das aktinische Licht verringert, bevorzugt zwischen 10 % und 100 %, besonders bevorzugt zwischen 50 % und 100 % und ganz besonders bevorzugt zwischen 90 und 100 % reduziert, jeweils bezogen auf die Empfindlichkeit vor dem Schreiben des ersten Hologramms.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Farbstoff seine räumliche Anordnung so ändert, daß er sein Absorptionsverhalten verändert, insbesondere seine Empfindlichkeit auf das aktinische Licht verringert, insbesondere dahingehend, daß er in die Richtung senkrecht zur Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes klappt und seine Moleküllängsachse mit der Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes einen Winkel zwischen 10° und 90°, bevorzugt zwischen 50° und 90° besonders bevorzugt zwischen 75° und 90° und ganz besonders bevorzugt zwischen 85° und 90° zum liegen kommt.
4. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine optische Dichte ≤ 2 bevorzugt kleiner gleich 1, ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 0.3 in einem Wellenlängenbereich von 390 bis 800 nm, bevorzugt von 400 bis 650 nm, ganz besonders

bevorzugt von 510 bis 570 nm und äußerst bevorzugt von 520 bis 570 nm besitzt.

5. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es eine durchstrahlte Dicke von $\geq 0,1$ mm bevorzugt $>0,5$ mm besonders bevorzugt $>1,0$ mm, ganz besonders bevorzugt nicht größer als 5 cm hat.
10. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es überwiegend polymeres oder oligomeres organischen Material enthält.
15. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die optische Dichte des Aufzeichnungsmaterials eingestellt wird, bevorzugt über die Konzentration des mindestens einen Farbstoffs.
20. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die optische Dichte über den molaren Extinktionskoeffizienten des mindestens einen Farbstoffs eingestellt wird.
25. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um polymeres oder oligomeres organisches, amorphes Material, bevorzugt um Seitenkettenpolymere und/oder Blockcopolymere und/oder Ppropfpolymere handelt
30. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der elektromagnetischen Strahlung um Licht im Wellenlängenbereich von Laser bevorzugt zwischen 390 bis 800 nm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 650 nm, ganz besonders be-

vozugt zwischen 510 und 570 nm, äußerst bevorzugt zwischen 520 nm und 570 nm handelt.

11. Verwendung der Aufzeichnungsmaterialien gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 10 zur Aufzeichnung, bevorzugt winkelabhängigen Aufzeichnung von mindestens drei, besonders bevorzugt mehr als 100, ganz besonders bevorzugt mehr als 500 und äußerst bevorzugt mehr als 1000 Volumenhologrammen, an einer Position des Speichermaterials.
- 10 12. Verwendung der Aufzeichnungsmaterialien gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 10 zum Lesen, bevorzugt winkelabhängigen Lesen, von Volumenhologrammen.
- 15 13. Holographischer Volumenspeicher, dadurch gekennzeichnet, daß ein Aufzeichnungsmaterial gemäß Ansprüchen 1 bis 10 enthalten ist.
- 20 14. Holographischer Volumenspeicher nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufzeichnungsmaterial einen oder mehrere freitragende Gegenstände beliebiger Form, bevorzugt ein freitragendes flächenhaftes Ge- bilde, besonders bevorzugt einen freitragenden Film enthält, wobei in einem Vielschichtaufbau, bevorzugt mindestens eine Substratschicht enthalten ist.
- 25 15. Verfahren zur Herstellung des holographischer Volumenspeicher nach mindestens einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schritt enthalten ist, bei dem nach einem üblichen Spritzgußverfahren im Bereich bis 300°C, bevorzugt bis 220°C, besonders bevorzugt 180°C gearbeitet wird.
16. Polymere mit chemisch gebundenen Farbstoffen der Formel (I)



worin

5 R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen nicht-ionischen Substituenten stehen und

R¹ zusätzlich -X¹'-R³ bedeuten kann,

10 m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 stehen,

X¹ und X² die Bedeutung -X¹'-R³ bzw. X²'-R⁴ haben,

15 X¹ und X² für eine direkte Bindung, -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)- oder -(CNR⁸-NR⁵)- stehen,

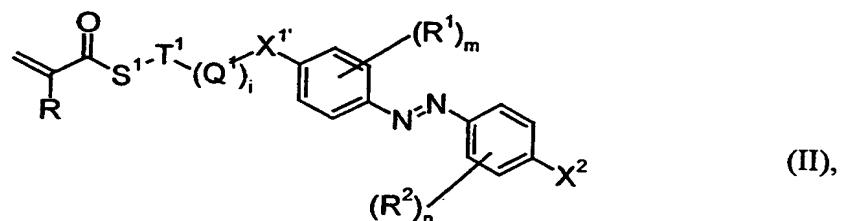
20 R³, R⁴, R⁵ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O), C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen oder

25 X¹'-R³ und X²'-R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃ oder CCl₃ stehen können,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen.

5

17. Polymer nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Monomer der Formel (II) enthalten ist



10

worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

15 die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

18. Polymer nach mindestens einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Monomer der Formel (IIa) und/oder (IIb) enthalten ist

20

19. Verfahren zur Herstellung des Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder der Polymere nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Monomer ohne weiteres Lösungsmittel polymerisiert wird, wobei bevorzugt radikalisch polymerisiert wird und besonders bevorzugt durch radikalische Starter und/oder UV-Licht und/oder thermisch initiiert wird.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No.
PCT/00/01500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G03H1/02 G11B7/24 C08F246/00 C09B69/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G03H G11B C08F C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | WO 98 51721 A (BAYER) 19 November 1998 (1998-11-19) page 1, line 9 - line 18 page 5, line 12 -page 13, line 14 page 16, line 1 - line 26 page 19, line 5 -page 26, line 10 page 28, line 11 -page 31, line 9 | 1-18 |
| Y | | 19 |
| X | DE 197 03 132 A (BAYER) 30 July 1998 (1998-07-30) cited in the application page 2, line 43 -page 6, line 65 page 7, line 63 -page 8, line 13 page 9, line 36 -page 15, line 67 | 1-18 -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May 2000

Date of mailing of the international search report

05/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Magrizos, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/01500

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X | DE 43 39 862 A (AGFA-GEVAERT) 6 October 1994 (1994-10-06) page 2, line 3 - line 11 page 6, line 16 - line 30; claims 5,6,14 | 1-18 |
| X | DE 44 31 823 A (BAYER) 14 March 1996 (1996-03-14) page 3, line 43 -page 4, line 56 page 6, line 10 - line 24 | 1-18 |
| Y | US 5 496 670 A (HVILSTED ET AL.) 5 March 1996 (1996-03-05) column 1, line 3 - line 6 column 3, line 39 - line 46 column 6, line 18 -column 10, line 10; claims 1,2 | 19 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information for patent family members

Int'l Application No
PCT/EP 00/01500

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--|------------------|
| WO 9851721 A | 19-11-1998 | DE 19720288 A | | 19-11-1998 |
| | | AU 7530098 A | | 08-12-1998 |
| | | EP 0981558 A | | 01-03-2000 |
| DE 19703132 A | 30-07-1998 | AU 2898497 A | | 09-12-1997 |
| | | CN 1226258 A | | 18-08-1999 |
| | | WO 9744365 A | | 27-11-1997 |
| | | EP 0900239 A | | 10-03-1999 |
| | | EP 0856527 A | | 05-08-1998 |
| | | JP 10212324 A | | 11-08-1998 |
| DE 4339862 A | 06-10-1994 | EP 0622789 A | | 02-11-1994 |
| | | JP 6322040 A | | 22-11-1994 |
| | | US 5543267 A | | 06-08-1996 |
| DE 4431823 A | 14-03-1996 | AT 184415 T | | 15-09-1999 |
| | | DE 59506806 D | | 14-10-1999 |
| | | WO 9608007 A | | 14-03-1996 |
| | | EP 0780015 A | | 25-06-1997 |
| | | ES 2137540 T | | 16-12-1999 |
| | | JP 10505447 T | | 26-05-1998 |
| | | US 5858585 A | | 12-01-1999 |
| US 5496670 A | 05-03-1996 | NONE | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01500

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G03H1/02 G11B7/24 C08F246/00 C09B69/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G03H G11B C08F C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | WO 98 51721 A (BAYER) 19. November 1998 (1998-11-19) Seite 1, Zeile 9 – Zeile 18 Seite 5, Zeile 12 –Seite 13, Zeile 14 Seite 16, Zeile 1 – Zeile 26 Seite 19, Zeile 5 –Seite 26, Zeile 10 Seite 28, Zeile 11 –Seite 31, Zeile 9 | 1-18 |
| Y | Seite 2, Zeile 43 –Seite 6, Zeile 65 Seite 7, Zeile 63 –Seite 8, Zeile 13 Seite 9, Zeile 36 –Seite 15, Zeile 67 | 19 |
| X | DE 197 03 132 A (BAYER) 30. Juli 1998 (1998-07-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 43 –Seite 6, Zeile 65 Seite 7, Zeile 63 –Seite 8, Zeile 13 Seite 9, Zeile 36 –Seite 15, Zeile 67 | 1-18 -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

25. Mai 2000

05/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Magrizos, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. des Altenzeichen
PCT/EP 00/01500

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | DE 43 39 862 A (AGFA-GEVAERT) 6. Oktober 1994 (1994-10-06) Seite 2, Zeile 3 – Zeile 11 Seite 6, Zeile 16 – Zeile 30; Ansprüche 5,6,14 | 1-18 |
| X | DE 44 31 823 A (BAYER) 14. März 1996 (1996-03-14) Seite 3, Zeile 43 –Seite 4, Zeile 56 Seite 6, Zeile 10 – Zeile 24 | 1-18 |
| Y | US 5 496 670 A (HVILSTED ET AL.) 5. März 1996 (1996-03-05) Spalte 1, Zeile 3 – Zeile 6 Spalte 3, Zeile 39 – Zeile 46 Spalte 6, Zeile 18 –Spalte 10, Zeile 10; Ansprüche 1,2 | 19 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen

die zur selben Patentfamilie gehören

jonales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01500

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------------------------|---|--|
| WO 9851721 A | 19-11-1998 | DE 19720288 A AU 7530098 A EP 0981558 A | 19-11-1998 08-12-1998 01-03-2000 |
| DE 19703132 A | 30-07-1998 | AU 2898497 A CN 1226258 A WO 9744365 A EP 0900239 A EP 0856527 A JP 10212324 A | 09-12-1997 18-08-1999 27-11-1997 10-03-1999 05-08-1998 11-08-1998 |
| DE 4339862 A | 06-10-1994 | EP 0622789 A JP 6322040 A US 5543267 A | 02-11-1994 22-11-1994 06-08-1996 |
| DE 4431823 A | 14-03-1996 | AT 184415 T DE 59506806 D WO 9608007 A EP 0780015 A ES 2137540 T JP 10505447 T US 5858585 A | 15-09-1999 14-10-1999 14-03-1996 25-06-1997 16-12-1999 26-05-1998 12-01-1999 |
| US 5496670 A | 05-03-1996 | KEINE | |